第30卷 第9期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 9
2016 年 9 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

HCl浓度对多孔硅微结构及Si-H键合的影响*

安红章[1] 吴开均[1] 肖 婷[2] 展长勇[2] 任 丁[1,2]

1. 保密通信重点实验室 成都 610041
2. 辐射物理及技术教育部重点实验室 四川大学原子核科学技术研究所 成都 610064

摘 要 采用电化学湿法刻蚀制备了P型多孔硅, 通过改变HCl溶液浓度来调整刻蚀液中的氢离子浓度。制备出的多孔硅孔径相同, 孔深随着氢离子浓度的提高呈线性增大直至恒定。基于电流突发模型阐述了结构参数的变化: 孔径的形成开始于刻蚀的初始阶段, 空穴主导了初始阶段的腐蚀, 空穴的迁移与消耗过程就是孔径扩张和孔壁形成的过程, 该过程与硅片本身的性能密切相关, 与氢离子浓度无关, 故孔径基本恒定; 氢离子浓度的提高加快氢的置换反应直至平衡, 从而使反应总速率提高直至恒定, 因此孔深先线性增大然后保持恒定; Si-H含量在一定范围内与孔深的变化吻合呈现上升趋势, 且键合形式以 $Si\text{-}H_2$ 为主。

关键词 无机非金属材料, HCl, 多孔硅, 微结构, Si-H, 电流突发模型

分类号 TN405 文章编号 1005-3093(2016)09-0717-04

Effect of the Concentration of Hydrochloric Acid on the Microstructure and Si-H Bonds in Porous Silicon

AN Hongzhang[1] WU Kaijun[1] XIAO Ting[2] ZHAN Changyong[2] REN Ding[1,2**]

1. Science and Technology on Communication Security Laboratory, Chengdu 610041, China

2. Key Laboratory of Radiation and Technology of Education Ministry of China, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China for Youth Science Foundation Nos. 11005076& 11305029, and Collaborative Projects for 30th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation.

Manuscript received August 17, 2015; in revised form December 11, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (028)85412230, E-mail: rending2k@scu.edu.cn

ABSTRACT In order to increase hydrogen ion concentration, hydrochloric acid was added in the etching liquid for the preparation of porous silicon used by electrochemical wet etching. The diameters of pores were constant and the depth linearly increased into constant with the concentration of hydrogen ions. The changes of the diameter and depth of pores were discussed on the basis of current burst model. The apertures formed in the initial stage of etching. In this stage the holes dominated the silicon corrosion, and the transport and consumption of the holes led to the aperture expansion and the formation of pore walls. The characters of holes were decided by silicon substrates and were not related to the concentration of hydrogen ions, so the apertures were constant. The increase of hydrogen ion concentration led to the acceleration until constant on the reaction rate of hydrogen displacement, so the system reaction rate was accelerated to a constant until it was limited by other reaction. The curve of pore depth - hydrochloric acid concentration remained constant after a linear increasing. Si-H contents increased with the pore depth in the certain range. $Si\text{-}H_2$ bonds dominated in the bonding type of $Si\text{-}H_x$ (x=1, 2, 3).

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, HCl, porous silicon, microstructure, Si-H bond, current burst mode

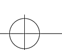
20世纪90年代L.T. Canham[1]等发现了多孔硅的光致发光现象。多孔硅具有超大面体比[2]、储氢性能好[2, 3]、生物兼容性好[4]等特性, 在硅基生物器件、气体传感器等领域具有潜在应用价值[2-5]。通常采用电化学刻蚀单晶硅制备多孔硅, 酸性刻蚀液中

* 国家自然科学基金青年科学基金11005076、11305029, 中国电子科技集团公司第三十研究所协作项目。

2015年8月17日收到初稿; 2015年12月11日收到修改稿。

本文联系人: 任 丁

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.461



的氢离子在刻蚀过程中参与了多孔硅的形成, 并与纳米晶表面的Si-键合形成Si-H_x(x=1, 2, 3)[2, 5, 6], 而Si-H_x的键合形式和含量直接影响到多孔硅的储能、高分子嫁接等应用[2-5]。因此, 研究多孔硅中Si-H_x的键合形式并提高其含量有重要的意义, 有助于探索多孔硅的形成机理。

1 实验方法

实验中使用<100>晶向的p型单晶硅片, 电阻率为7.5-11.5 Ω·cm、厚度为500 μm。采用RCA标准清洗工艺清洗部分硅片: 依次为丙酮超声清洗、乙醇超声清洗、去离子水冲洗、3#液(硫酸:H_2O_2=3:1)煮洗、去离子水冲洗、10%的氢氟酸清洗、去离子水冲洗、氮气枪吹干待用。

在已优化的48% HF:H_2O:C_2H_5OH=6.8:17.6:15.6 mL(体积比)刻蚀液配方基础上, 增加37.5%HCl溶液并同步减小H_2O的体积以保持刻蚀液总体积不变, 每次将HCl溶液增加2 mL直至10 mL, 对应添加量为0-3 mmol/mL。为了改善硅片表面的亲水性, 刻蚀液中添加适量的十六烷基三甲基(CTAC)。刻蚀电流密度恒定在40 mA/cm^2, 刻蚀时间为30 min, 同时增加背部光照系统以提高刻蚀速率。

用S4800型扫描电镜观察多孔硅剖面形貌, 用Nicolet 6700型红外光谱仪表征多孔硅中的分子结构与化学键。

2 结果和分析

H. Föll 等[6]提出了P型多孔硅形成的电流突发模型(current burst mode), 指出电化学刻蚀单晶硅包括以下单步化学反应:

(1) 硅的直接分解: Si+xh^+-ye^- → Si^{4+}

硅原子在x(x≥1)个空穴(h^+)参与下释放y个电子(e^-)并生成Si^{4+};

(2) 硅的氧化反应: Si+4h^++2O^- → SiO_2

硅原子在4个空穴和2个氧离子(O^-)的参与下被氧化生成SiO_2;

(3) 二氧化硅溶解: SiO_2+4F → SiF^4+O_2

纯粹的化学反应, 不需要电流和电势就可以发生。因为SiO2的生成速率不可能大于其溶解速率, 因此该反应决定着整个电化学体系的电流;

(4) 氢的置换反应: SiX+H → SiH+X

附着在硅表面的氢通过置换反应取代硅表面的Si-X形成Si-H, 意味着不论什么物质在硅表面都能被氢取代生成Si-H。因此在刻蚀液中添加HCl以提高[H^+]能促使氢置换反应, 有利于Si-H的形成。

图1给出了添加不同含量的HCl溶液后制备的多孔硅的剖面图, 图2给出了与图1对应的孔径和孔深随HCl摩尔浓度的变化。与图1a对比可见, 添加HCl后孔依然垂直于表面且孔壁光滑, 孔径仍保持在3.1-3.2 μm。这表明, HCl浓度对孔的垂直度、粗糙度以及孔径影响不大, 但是HCl的浓度对孔深有明显的影响。从图2可见, 孔深随着HCl浓度的提高近似直线增大, 当浓度达到1.8 mmol/mL时达到峰值, 孔深不再增大而保持恒定。

孔的位置分布是随机的, 但是硅片的表面形貌、晶体缺陷等都对位置的标定有重要的影响。例如, 硅片表面的点坑或划痕等特征形貌导致与刻蚀液接触界面的电势分布弯曲, 空穴在刻蚀过程中更容易向该区域迁移并在该区域优先形成孔结构, 最终形成的孔结构也带有原点坑或划痕的特征形貌。这也是制备多孔硅阵列时需要预先刻蚀倒金字塔结构引导多孔硅形成的原因[6, 7]。

基于电流突发模型[6]进一步推测: 当硅片性质均匀时, 在刻蚀的初始阶段刻蚀液与硅片表面的初始电流密度均匀分布, 但是具体划分到某个微小尺度的区域时, 由于表面微观形貌、表面与刻蚀液的亲润性等有细微的差异, 导致接触界面的电势在微区内分布不均匀, 初始步骤的反应速率在刻蚀的初始阶段就出现差别, 点坑等特征形貌区导致更早、更快的刻蚀反应并在反应过程中会强化其特征形貌。这些特征形貌在整个刻蚀过程中将占据先发优势, 而空穴在该区域的聚集与参与(反应1, 2)将进一步强化该优势, 并加快刻蚀速率直至速率恒定。

占优的特征形貌得到横向扩展的优先权, 同时特征形貌的强化也使在反应滞后的相邻区域内的空穴向特征形貌的中心迁移, 从而增强了特征形貌的横向扩展并兼并这些反应滞后的区域, 直至与其他同样占优的区域接触, 对空穴的争夺导致边界区域空穴的耗尽, 硅的直接分解与氧化反应(反应1, 2)将停止, 边界区域最终演变成多孔硅的孔壁。由此可见, 孔壁的形成在反应的初始阶段就已开始, 且受到1-3反应较大的影响, 与硅片的掺杂浓度、表面形貌等硅片的性能密切相关, 而与刻蚀液中氢离子的浓度无关。因此, 当硅片性质均匀时孔径分布较均匀(如图1所示)且近似为恒定值(如图2所示)。

同样地, 占优的特征形貌也得到纵向扩展的优先权, 并伴随着孔壁的形成将在孔底部呈现强化的特征形貌, 因此如图1所示的孔底都呈现类似子弹

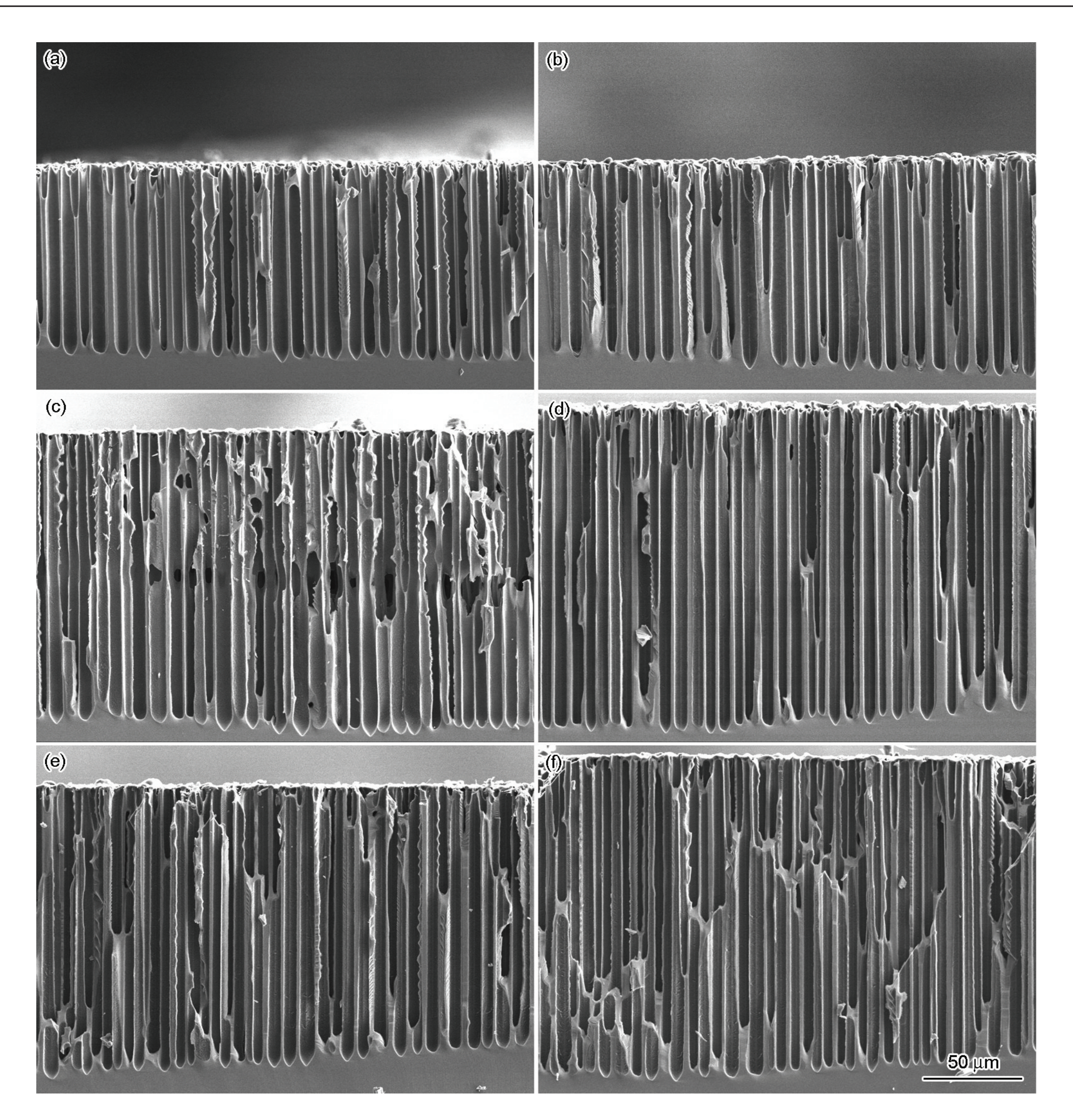


图1 使用含0-3 mmol/mL HCl溶液的刻蚀液制备的多孔硅剖面图

Fig.1 Cross-section SEM images of porous silicon prepared in 0-3 mmol/mL HCl etching liquid

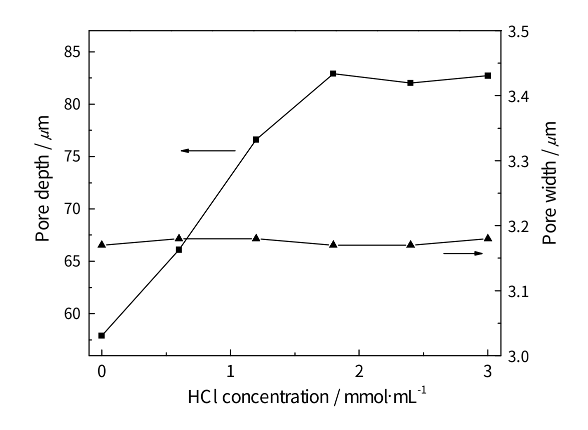


图2 HCl浓度对多孔硅孔径及孔深的影响

Fig.2 Change in diameter and depth of porous silicon with HCl concentration

头的尖锥状。当硅片性质均匀且亲润性良好时各微区的特征形貌分布虽然具有随机性但整体较均匀, 空穴作为必需的反应启动资源虽然在各微区内分布受特征形貌影响极大, 但硅片性质均匀导致空穴在各微区间的分布较均匀, 而且作为刻蚀电流载体的$[F^-]$、$[H^+]$在各微区间的浓度分布也较均匀。随着孔的初步形成各个孔的孔径和截面面积也相近, 如果将各个孔作为单独的电化学反应单元考量, 每个单元的刻蚀条件都很接近。因此各单元的纵向刻蚀速率也较接近, 导致单个样品中的孔深分布较一致(如图1所示)。HCl的添加改变了刻蚀液中的$[H^+]$, 提高了氢置换反应的反应速率, 使整个刻蚀反应的加速直至恒定。该恒定值受到其他反应步骤极限速率的限制, 因此图2显示, 当HCl添加量低于1.8 mmol/mL时孔深(刻蚀速率)随HCl添加量近似线性变化, 进一步添加HCl含量对孔深变化基本没什么影响(刻蚀速率恒定)。

图3给出了多孔硅在2050-2150 cm^{-1}波段的红外吸收光谱, 其对应于Si-H_x(x=1, 2, 3)的伸缩振动模式, 峰值分别对应于2088、2110、2137 cm^{-1}[2]。为了研

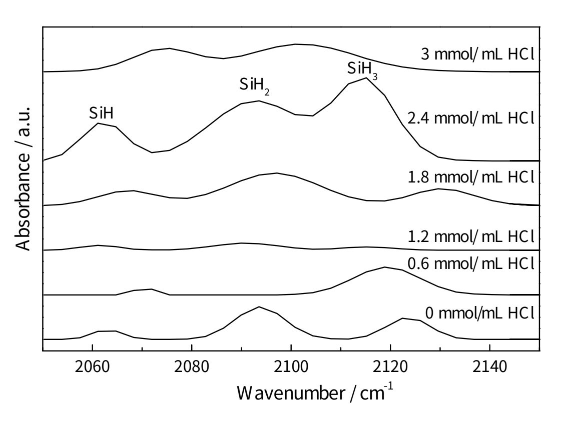


图3 与Si-H_x伸缩振动模式对应的红外吸收光谱

Fig.3 FTIR absorption spectrum of Si-H_x stretching vibration peaks

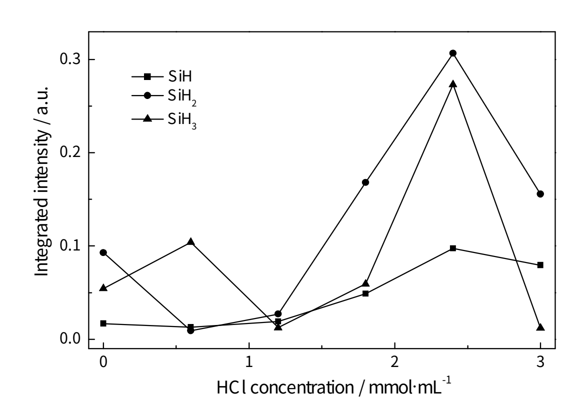


图4 Si-H_x(x=1, 2, 3)强度积分与HCl浓度的关系

Fig.4 Integrated absorption area of Si-H_x(x=1, 2, 3) as a function of HCl concentration

究Si-H的键合形式及含量, 使用公式

$$I(\omega_b)=\int\frac{\alpha(\omega)}{\omega}d\omega \qquad (1)$$

分别对Si-H、Si-H2、Si-H3峰进行高斯积分[2], 其结果在图4中给出。公式(1)中ω_b为振动模式的中心频率, $\alpha(\omega)$为吸收系数, 则积分强度$I(\omega_b)$正比于相应的Si-H_x键含量。

从图4可见, 虽然Si-H_x积分强度随HCl含量变化的波动较大, 但是在0-1.8 mmol/mL范围内似乎呈现上升趋势, 与孔深的变化趋势近似: 更深的孔有着更大的比表面积, 也意味着裸露在孔壁表面的Si-悬挂键更多, Si-H_x含量更高。

此外, Si-H_2的含量基本上一直高于Si-H、Si-H_3含量, 表明Si-悬挂键与H键合形式以Si-H_2为主。V. Lysenko等[2, 8, 9]在研究硅纳米晶与氢键合时指出: 多孔硅的孔隙率越高则多孔硅内的纳米晶尺寸越小, 其表面单个硅原子也有更多的悬挂键数量, 因此Si-H_2的含量会更占优, 反映出制备的多孔硅具有较高的孔隙率。

3 结　论

1. 采用电化学湿法刻蚀可制备P型多孔硅, 添加HCl可改变刻蚀液中的氢离子浓度。对空穴的争夺导致在相邻孔之间形成空穴耗尽区, 空穴的缺乏阻止硅的分解与氧化, 进而停止刻蚀反应并形成孔壁, 因此孔径在孔形成初始阶段就已经确定。空穴的参与是影响孔径的主要因素, 与硅片自身的性质相关, 而与氢离子浓度无关。

2. 氢离子浓度的提高加快氢的置换反应, 进而使总反应速率提高, 直至因其他步骤反应速率的制约使总反应速率最终达到恒定。Si-H含量在部分范围内呈现上升趋势, 与孔深的变化吻合, 且键合形式以Si-H_2为主。

参 考 文 献

1 L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Applied Physics Letters, **57**(10), 1046(1990)

2 Vladimir Lysenko, Fabrice Bidault, Sergei Alekseev, Vladimir Zaitsev, Daniel Barbier, Christophe Turpin, Francesco Geobaldo, Paola Rivolo, Edoardo Garrone, Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs, Journal of Physical Chemistry B, **109**, 19711(2005)

3 Changyong Zhan, Paul K. Chu, Ding Ren, Yunchang Xin, Kaifu Huo, Yu Zou, N.K. Huang, Release of hydrogen during transformation from porous silicon to silicon oxide at normal temperature, International Journal of Hydrogen Energy, **36**, 4513(2011)

4 Brian Lillis, Cornelia Jungk, Daniela Iacopino, Andrew Whelton, Eileen Hurley, Michelle M. Sheehan, Alexandra Splinter, Aidan Quinn, Gareth Redmond, William A. Lanec, Alan Mathewson, Helen Berney, Microporous silicon and biosensor development: structural analysis, electrical characterisation and biocapacity evaluation, Biosensors and Bioelectronics, **21**, 282(2005)

5 Jillian M. Buriak, High surface area silicon materials: fundamentals and new technology, Philosophical Transactions of the Royal Society A, **364**, 217(2006)

6 H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon, Materials Science and Engineering R, **39**, 93(2002)

7 K. Kobayashi, F. A. Harraz, S. Izuo, T. Sakka, Y. H. Ogata, Macropore growth in a prepatterned p-type silicon wafer, Physica Status Solidi A, **204**(5) 5, 1321(2007)

8 V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, V. Skryshevsky, Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon, Applied Surface Science, **230**, 425(2004)

9 V. Lysenko, S. Alekseev, J. Botsoa1, D. Barbier, Incorporation of hydrogen in porous silicon nanocrystallites, Physica Status Solidi A, **204**(5), 1307(2007)

